

太陽光発電を電源とする電気分解による 富栄養化湖沼の浄化に関する研究

A Study on Clarification of Eutrophic Lakes
by Electrolysis with Photovoltaic Energy Supply

斎藤 茂雄

Shigeo Saito

Abstract

A laboratory electrolytic system which consists of twelve Fe-plate electrodes was constructed. It was operated by direct current, the polarity of which alternated automatically every ten minutes. The performance of the system was examined with actual lake water pumped continuously into the system. Taking mean residence time (τ) and current density (d) as operating variables, the preliminary experiments were carried out to search the optimum domain for the operating conditions at various combinations of these two variables. In the clarification test, the water of eutrophic Lake Yamanokaminuma was treated under the operating conditions of $\tau = 20$ min and $d = 1.2$ mA/cm² selected based on the experiments mentioned above and the water was successfully clarified using settling followed by sand filtration after the electrolytic process, with a result of total-phosphorus of 0.036mg/l (88.4% removal), total-nitrogen of 0.58mg/l (84.4% removal) and COD of 6.54mg/l (74.1% removal). In order to predict resistance in a demonstration model system, an approximation curve for the relationship between the resistance of a six-plate electrode cell and its effective surface area was sought. The obtained results indicate that the resistance is little influenced both by the conductivity of the water and by the electrode gap at least for the range of 1-1.5 cm at demonstration scale. The approximation curve will enable the estimation of the resistance of an electrolytic cell, and thus efficient use of energy can be achieved by connecting some batteries with several electrolytic cells so well that proper current will be applied to the electrodes.

1 はじめに

近年、湖や沼など閉鎖性水域の富栄養化は、その周辺からの人間の生活活動に伴う有機物や栄養塩類の流入で着実に進行してきた。これに対し各自治体や地元住民も懸命な水質改善に取り組んできたが、改善の実効は目にみえるほど上がっていないのが現状である。このような汚染の進行に対する湖水の直接浄化技術としては、ヨシ、ホテイアオイに代表される植物による方法や生物膜を利用した方法が主流となっている。

一方、代替エネルギーの有力候補として太陽エネルギーが注目を集めてきている。これは太陽電池の価格低下に加え、クリーンで膨大な資源量を誇ることに起因するものである。著者はこのエネルギーを蓄電池に充電して電気分解（以下、電解と略す）法の電源として利用する湖沼浄化法を提案する。電解法は以前から電気伝導度の高い排水中の油の分離¹⁾や畜産排水²⁾および都市下水の3次処理³⁾に利用されてきた実績はあるが、電気伝導度の低い環境水には向かないとして敬遠されてきた。また電解法は電解酸化還元法と電解凝集法に大別されるが、本報告の電解浄化法は後者の効果を期待したもので、凝集剤を加える代わりに溶解性アノードから金属イオンの溶出、その加水分解に伴う水酸化物の生成による吸着、凝集反応を利用するものである。

本報告は、この無尽蔵の太陽エネルギーに着目し、電源を太陽光発電のエネルギーを充填したカーバッテリーとした電解実証装置の設計を目指して、ラボスケールの連続電解装置を試作し、最適操作条件、処理水質、エネルギー消費、電極寿命等を検討したものである。

2 用語

d =Current density of an assembly of electrodes

(mA/cm²)

S =Effective surface area of an electrode (cm²)

I =Current input (A): $I=d \times S \times 10^{-3}$

t =Elapsed time (sec)

W =Mass of an electrode consumed (g)

τ =Mean residence time (min)

=Liquid volume / Flow rate

Z =Number of electrons involved in the redox reaction

M =Molecular weight of iron=55.847

F =Faraday constant=96,500 (C/mol)

3 方法

3・1 電極材質の選択

凝集作用を有する金属といえばアルミニウムと鉄が挙げられるが、通常の電解ではアルミニウムが多用される。これは、アルミニウムのほうが消費電力が小さく⁴⁾、着色水が発生しないことが大きな要因である。しかしながら、最近アルミニウムは痴呆症の原因物質説や中枢神経へ悪影響を及ぼす等、生体に好ましくない金属という報告がある⁵⁾。それに加えアルミニウムの凝集沈殿ケーキはアルミニウム固有の土壌を荒らす性質のため、農地還元ができず、廃棄物となり資源循環を形成できないという問題点も抱えている。一方、鉄塩は土壌改良剤として老朽土壌を若返らせる効果があるので、リサイクル可能であり安価でもある⁶⁾。このような事情から、電極板としてあえて鉄を選択した。

3・2 供試水

主に伊佐沼水をガーゼでろ過して用いた。ポンプにより二股導水管から電解槽に下向きに吐出される。

3・3 電極

厚さ0.5mmの市販鉄板を種々のサイズに切断後、脱脂して使用。Fig. 1 に一例を示す。

菊地ら⁷⁾によれば、長時間の直流電解において電極表面に多量の生成物が蓄積して抵抗が大きくなり、結果としてより多くの電力が必要となる。そこで、リレーとタイマーを組み合わせ、電極の極性を10分ごとに変えて電極表面のクリーニングを行う電解装置とした。なお、一度電解に使用した電極は次回の実験までその電解処理液中に保存した。

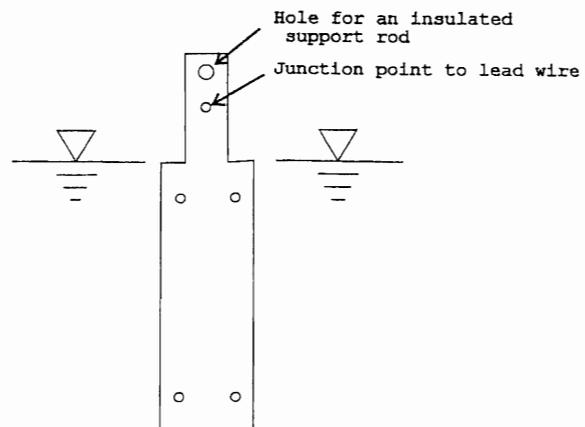


Fig. 1 Configuration of a plate electrode

3・4 電 解 槽

Run1, Run2はビーカーを、それ以外は塩化ビニル樹脂製ボックスを使用した。電解槽容積に対する総電極間容積比はいずれの場合も約3倍である。

3・5 コンピューターによるデータ取得について

Run3, Run4, Run5において、平均滞留時間の1.5倍以後を定常状態とみなし、データ取得はQ B A S I Cで作成したソフトを使用して、電解開始後、平均滞留時間の1.5倍の時間を起点として、実施した。

3・6 器 具

使用した器具名と型式を以下に示す。

直流安定化電源：メトロニクス モデル

PSS35-10

アナログタイマー：オムロン モデルH3CR

パワーサプライ：オムロン モデルS8E1

(出力24VDC0.7A)

リレー：オムロン モデルLY2ZN

ポンプ：協和科学 モデルK-54 (110~340ml/m)

ユニバーサル モデルWDP1

(210~1,500ml/m)

リモート I/Oモジュール：コンテック モデル

C1141

コンピューター：エプソン モデルPC386P

S C S I変換ケーブル：アーベル 型番AA802

シリコン単結晶パネル：ソーラーテック

超精密抵抗：アルファエレクトロニクス

3・7 実 験 条 件

Run1からRun4まではTable 1に示すような条件で行った。なお、流速、電解槽内液量は計算値である。

Run1

本実験を含めすべて定電流電解で行った。Fig. 1のような形状の電極を12枚使用して、Fig. 2に示す結線方法で接続し、正極、負極、を交互に並べた平行平板電極とした。最適操作条件を見出すため、電流密度と平均滞留時間とを組み合わせ、Fig. 3に示す◎○×

Table 1 Experimental conditions

	Effective surface area of an electrode [cm]	Number of electrodes	Current A	Flow rate ml/m	Electrolytic cell cm ³	Sand size mesh
Run 1	15 × 5	12	#	#	3L beaker*	—
Run 2	15 × 10	6	1.2	186	3L beaker*	—
Run 3	22 × 20	6	2.7	435	8694**	<100
Run 4	15 × 20	2,4,6,8,10	##	293	5852**	—

*Effective liquid volume is approximately 2.8L.

** Liquid volume

Nine points denoted in Fig.3

Current used are 0.37,1.1,1.83,2.56 and 3.3 respectively.

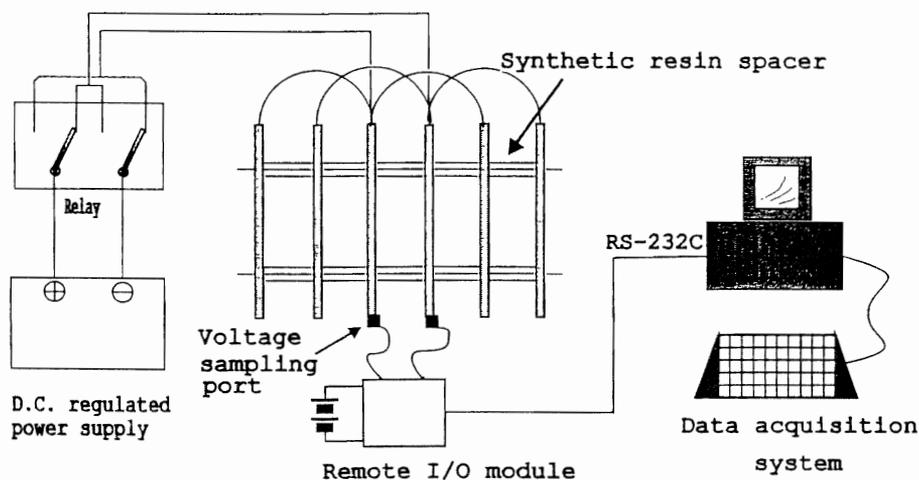


Fig. 2 Schematic of voltage measurement

の合計9地点の条件で電解して、Fig. 4に示す流出口でメスシリンダーに電解処理水を採取して観察した。なお、このときの原水の透視度は10cmであった。

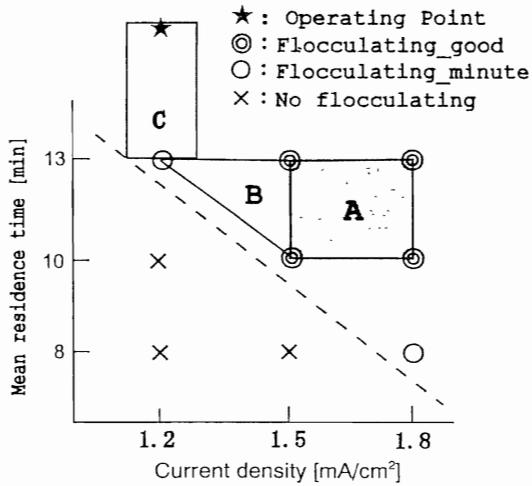


Fig. 3 Observation results

Run2

電極寿命を調べるため、有効面積15×10cmの電極を使用して、2, 4, 8時間電解後の極板重量を精密天秤で測定した。

Run3

供試水として、富栄養化の進んだ「山の神沼」水(蓮田市)を用いてFig. 5のような流れで処理を試みた。22×20cmの電極、8,694cm³の電解槽、電流2.7A、流速435ml/mの条件で沈殿槽容積/電解槽容積比は約0.8。Table 4の処理水は電解開始後60分~80分に採取したものである。分析はTable 2の方法に依った。

Run4

電極の数を変えて抵抗の変化を検討した。Fig. 2のような配置で、電極の枚数を2, 4, 6, 8, 10と変えて、電流を調整してほぼ同一の電圧になるようにして、電圧を計測し、オームの法則を使用して抵抗を算

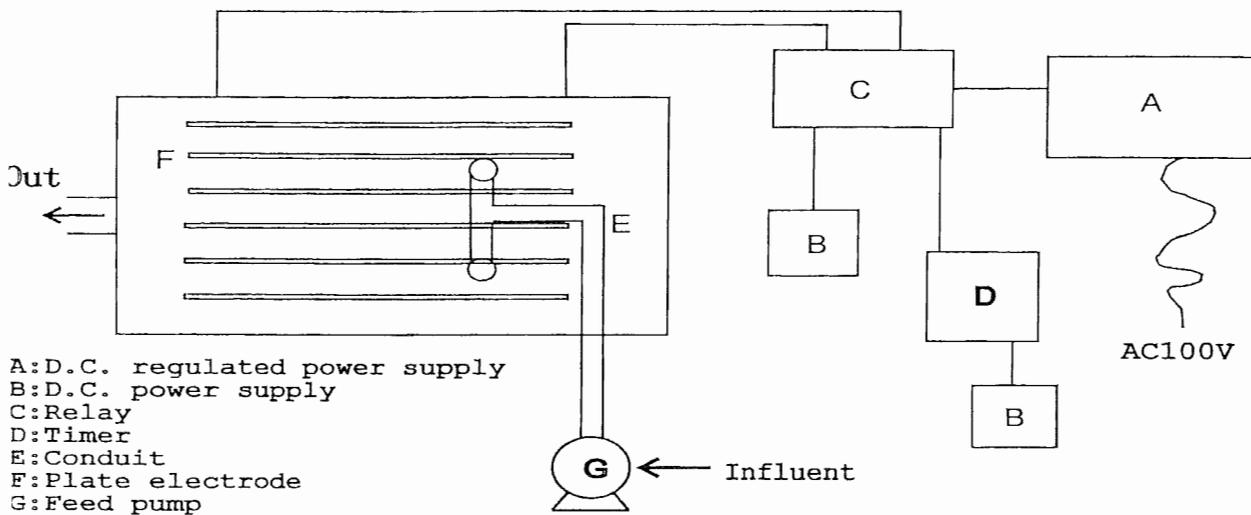


Fig. 4 Plane schematic representation of electrolytic cell

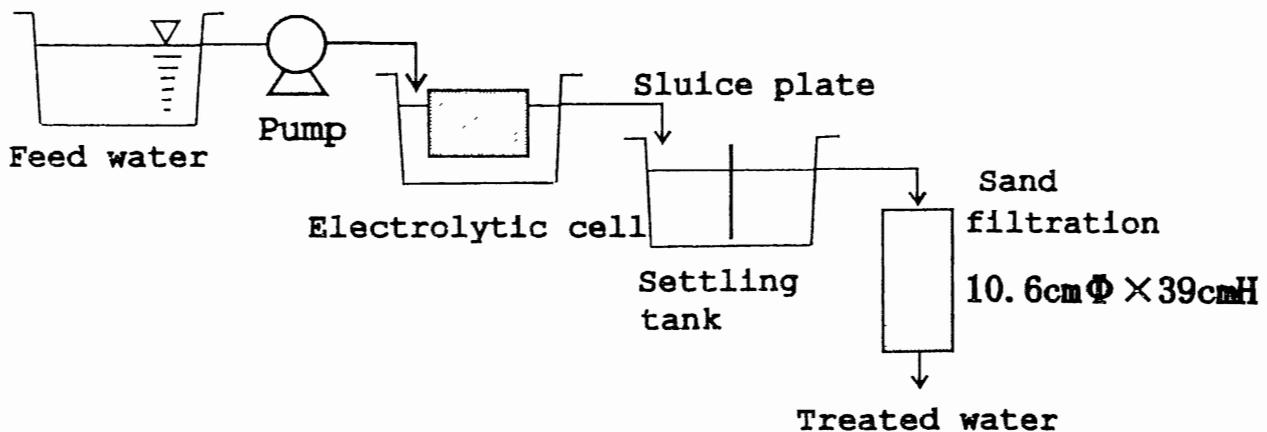


Fig. 5 Simplified flow diagram

Table 2 Summary of analytical procedures

Parameter	Description	Reference
pH	Glass electrode	
Conductivity	Conductivity meter	
NH ₄ -N	Indothymol formation, absorption at 660nm	8
NO ₃ -N	Ion Chromatography	
NO ₂ -N	Griess-Romijn Nitrite Reagent	9
PO ₄ -P	Filtration(0.45 μm), molybdenum blue	
COD	Potassium permanganate titration	JIS K 0102 17
Total N	Oxidation to NO ₃ , absorption at 220nm	10
Total P	Oxidation to H ₃ PO ₄ , molybdenum blue	10

出した。

Run5

環境水中での電解槽の抵抗を予測するため、塩化ナトリウムをイオン交換水（約25℃）に溶解させ電気伝導度200±5 μS/cm及び300±5 μS/cmの供試水を作り、Table 3の条件で電解した。なお事前に20×11cmの電極を用いて供試水の流速を標準値から±30%まで増減させて抵抗の変化を調べた。電圧値取得は10秒毎に20

分間行った。この120個のデータの平均値をFig. 11～13にプロットした。

3・8 蓄電実験

磁気コンパスで0.2㎡のシリコン単結晶パネルを真南に向けFig. 6に示すように接続して、日の出から日没までの一日の発電量を測定した。パネルの設置角度は水平から約36度で、逆流防止ダイオードと超精密

Table 3 Experimental conditions for Run5

Electrode cm	Liquid volume* cm ³	Flow rate ml/m	Current [A]	
			When gap=1cm	When gap=1.5cm
15 × 5	1,512	120	0.6	0.66
15 × 10	3,024	150	0.9	1.12
20 × 11	3,680	184	1.3	1.46
20 × 15	5,852	293	1.8	2.02
22 × 20	8,694	435	2.6	2.92
25 × 32	13,832	690	4.8	5.40

* Calculated values

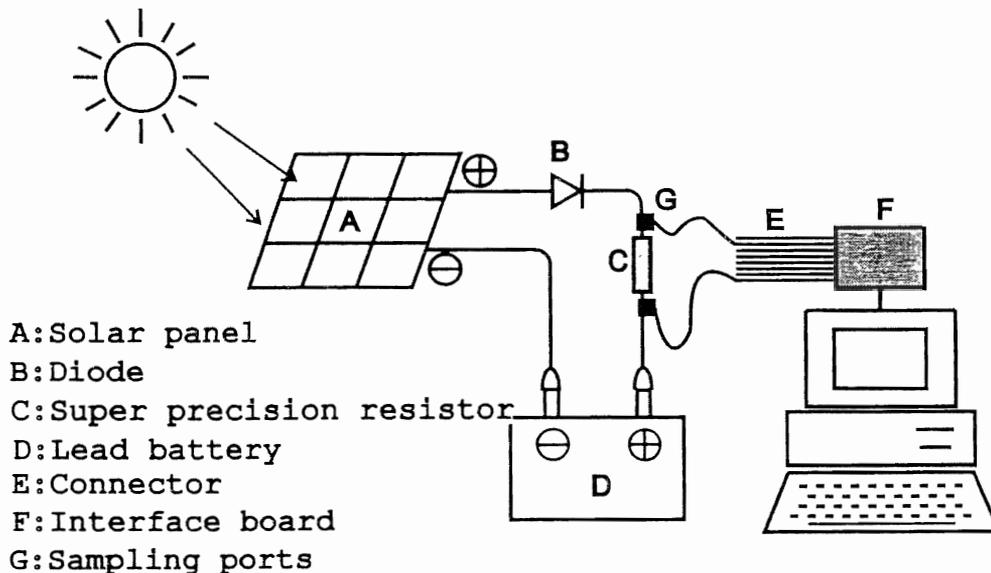


Fig. 6 Schematic of the experimental setup used to measure the current generated by a solar panel

抵抗 (0.05Ω) を介して蓄電池につながっている。Q B A S I C で作成されたプログラムによって精密抵抗間の電位差を1分間隔で取り込み、電流に換算した。

4 結果と考察

着色水を使用した予備実験から電解槽内の混合は底に向かって吐出した場合、最も良好であった。また、特に人為的な攪拌は行わなかった。これは、水素ガスの発生による攪拌、電解液中の密度変化による自然対流が考えられるからである。リレーによる極性の切替頻度は5分以下ではフロック形成が不十分であったため、10分とした。

Fig. 3 から明らかなように、左上から右下に伸びた点線の上側エリアが電解操作に適しており、電流密度を小さくするには平均滞留時間を長くとらなければならないことがわかる。この実験では、エリアAが最適と思われるが、実証装置での運転を想定すると、かなりの大電流が要求され蓄電池の消耗が激しくなり得策ではない。そこで、エリアCを選定し、電流密度を1.2，砂ろ過での処理時間がかかることを考慮して平均滞留時間を20分と決め、これを電解条件とした。

Run2の電極消費実験では、6枚の極板のうち同一環境の内側4枚の損失重量の平均値から、実験式

$W=0.2303t-0.0391$ ($r^2=0.9999$) が得られた。一方、ファラデーの法則から $W=ItM/ZF$ 。陽極での反応は $Fe=Fe^{+2}+2e^-$ であるから、Zは2となる。

上記の2つの式からZを求めると $Z=2.17$ となり、理論値の17%増となった。これは実際に溶出する鉄は、電解ばかりでなく自然腐食によるものも加算されるからであり、理論値より10%前後多いといわれている¹⁾。電極寿命は負荷電流と電極重量が既知なら推定可能である。例えば、Run3に適用すると、鉄板の80%が消耗したとき交換すると仮定すると、約47.2時間稼働可能となる。

Run3の処理結果をTable 4に示す。なお、原水の電気伝導度は $298\mu S/cm$ ($19.2^\circ C$) であった。この実験では、沈殿槽を仕切り板で二分して、槽壁と仕切り板との間隙を1~2mmとすることで生成したフロックの沈降が促進され、砂ろ過で捕捉される沈殿物を減少させることができた。原水は緑色を呈して透視度はわずか8cmしかなかったが、処理水のそれは50cm以上もあり、大幅に改善された。次に藻類増殖の制限因子である全窒素、全リンをみると、それぞれ84.4%、88.4%の除去率であった。Fig. 7, Fig. 8はそれぞれ伊佐沼、別所沼の全窒素、全リンの成分形態をみたものであるが、山の神沼もほぼ同様の構成と推察され、有機態窒素、不溶態リンが主成分と思われる。リン酸はリン酸鉄として沈殿するだろうが、溶解性窒素はほとんど未処理のままであろう。全鉄の測定は電解前後の鉄の変化をみたものである。処理水の鉄は原水を下回り、環境に蓄積する危惧はない。

pHについては、処理水が原水よりも低下して環境基準を満たしているが、砂ろ過層に入る直前では $pH=9.0$ であった。これは鉄に限らず、金属を使用する電解では水酸イオンが生成するからである。しかし、光合成

Table 4 Treated results

Parameter	Raw water	Treated water
Transparency	8 cm	>50 cm
pH	8.6	8.1
COD	25.2	6.54
T-N	3.7	0.58
T-P	0.31	0.036
T-Fe	0.84	0.21

All data in mg/L except transparency and pH

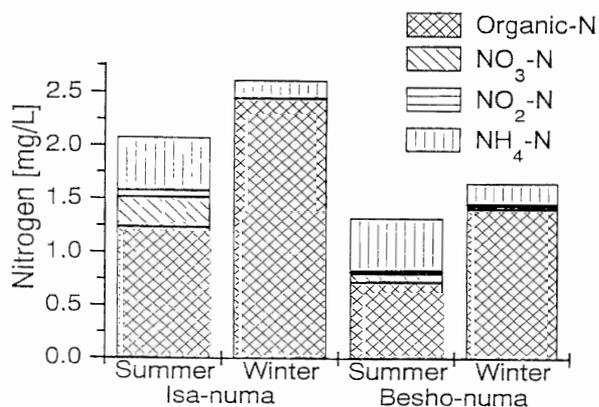


Fig. 7 Speciation of nitrogen

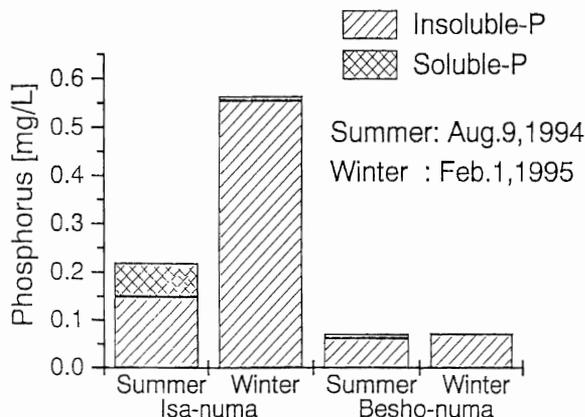


Fig. 8 Speciation of phosphorus

が盛んな時期の伊佐沼水はpH=10.0にもなることがあった。この水の電解処理水はpH=9.2であった。電解直後にpHが下がり上記の一般論と矛盾する結果となった。

これは、次のように考えられる。環境水は地質の影響によりアルカリ度成分の中で重碳酸塩を最も多く含んでいる。そして、これはpHを一定範囲内に緩衝しようとする力を備えている。光合成によりpHが上昇しても10付近がpHの上限と思われ、新たに電解で水酸イオンが追加されてもこの緩衝作用により逆にpHが低下するものと思われる。

一方、同時に測定した電圧値から、実際の消費電力量は0.446wh/Lと計算された。電源として容量210Ahのカーバッテリーを使用した場合、蓄電容量の70%を使用可能量¹²⁾とすると、この電解層で約4,000Lの湖沼水が処理できる計算になる。

Run4からFig. 9に示すように電極枚数を増やすことによって全抵抗が急激に低下することがわかる。なお、リレーON, OFF時に電圧の急変化があるが極めて短時間ですみ測定値への影響はなかった (Fig. 10)。

Fig. 8から明らかなように、電極枚数の多い方が抵

Table 5 Flow rate and resistance

Flow rate ml/m	Resistance ohm	Variation of flow rate
130	2.882	-30%
148	2.874	-20%
184	2.947	0
222	2.947	+20%
240	2.980	+30%

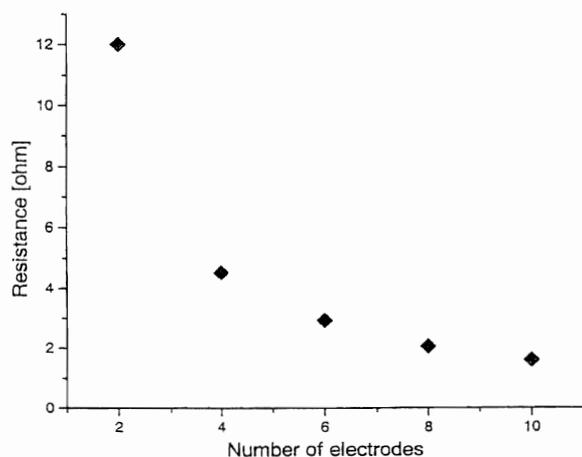


Fig. 9 Relationship between number of electrodes and resistance using lake water

抗が小さくなり電力的に有利であるが、6枚以上ならあまり差が生じないので、6～8枚が適当な選択と思われる。

Run5では伊佐沼水の電気伝導度測定を基にして夏季300 μ S/cm, 冬季200 μ S/cmの環境水を想定して、電解運転時の抵抗を算出した。Table 5から流速が $\pm 30\%$ の範囲内なら多少変動しても抵抗はさほど変化しないことが示された。抵抗と電極面積は反比例の関係にあるから近似曲線は双曲線になる。その近似式は科学グラフ/データ解析ソフト“Origin”の最小二乗フィットから求められた。Fig. 11, Fig. 12から電極面積が大きくなるにつれて抵抗の差が小さくなり、電極間距離はそれほど影響しないことがわかる。また、Fig. 13から電極面積を増やすことによって、環境水の電気伝導度の違いを吸収して抵抗を一定の値に収束させることがわかる。

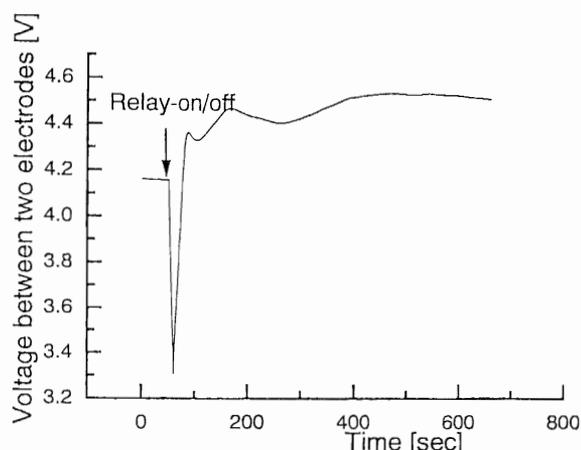


Fig. 10 Typical voltage trace after relay - on/off

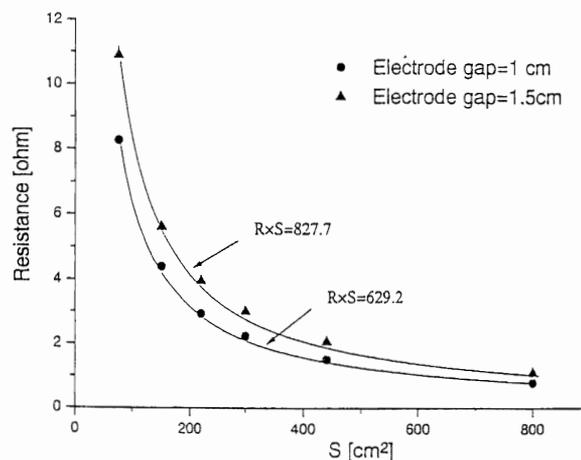


Fig. 11 Mean values and fitted curves for the water with conductivity of 300 μ S/cm

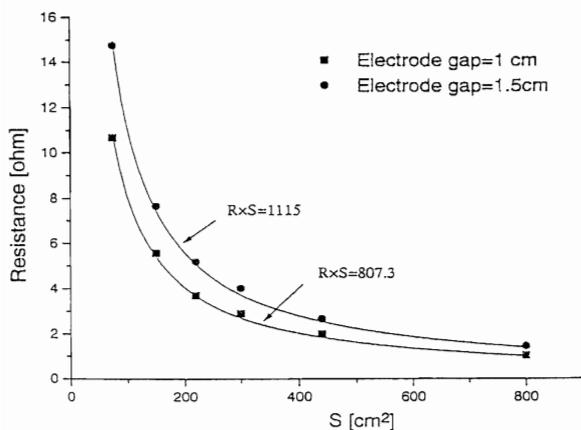


Fig. 12 Mean values and fitted curves for the water with conductivity of $200\mu\text{S}/\text{cm}$

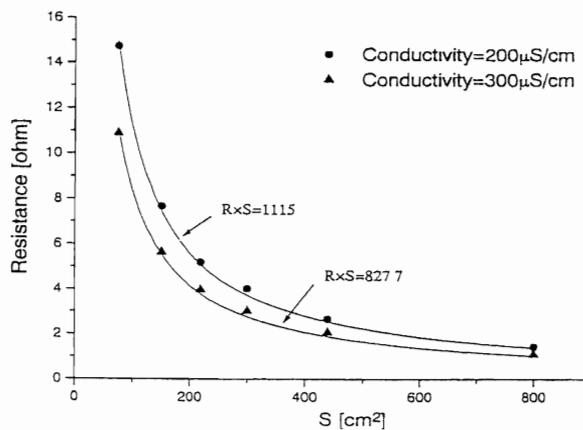


Fig. 13 Mean values and fitted curves for the electrode gap of 1.5 cm

Table 6 Estimate of generated energy using single-Si module, Jan. - Aug., 1996

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	June	July	Aug.
Flux of insolation kwh/m ²	87.36	97.68	118.08	143.04	145.92	113.52	134.4	122.4
Generated energy Ah/m ²	612	685	828	1002	1023	796	942	858

Table 6 は本年、5月13日の測定日のデータ、日射量 $5.02\text{kwh}/\text{m}^2$ 、発電量 $7.036\text{Ah}/0.2\text{m}^2$ を基に1月から8月までのソーラーパネルの発電量を計算したものである。また、Fig. 14は当日の発電時の電流の変化を示したものである。当日は午前中は晴れていたが、午後になると寒気の影響で一段と雲量が増加し、4時過ぎは小雨となった。チャートにはこの間の状況が反映されている。なお、日射量のデータは当所から約2.7km離れた大久保浄水場のものである。本年が特異的なかどうかかわからないが、7、8月よりも4月、5月の発電量が高いことがわかる。

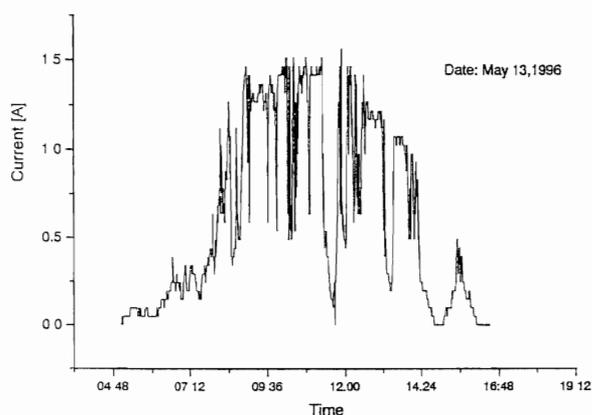


Fig. 14 Typical current trace of photo-voltaic power generation using single-Si module of 0.2m^2

5 おわりに

鉄板を用いたラボスケール電解実験から次のような結論が得られた。

- (1) 実証装置を稼働するにあたり、適正電流で運転するために必要な電解槽の抵抗が算出可能である。この抵抗値に基づいてバッテリーと電解槽の数を適宜組み合わせれば良い。
- (2) リレーを使用して定期的に電極の極性を交替させれば、付着生成物の形成が防止でき、電極も均等に消費するので維持管理に好都合である。
- (3) 富栄養化した湖沼水の処理結果は、透視度、pH、COD、T-N、T-P、T-Feの総ての項目で改善が見られた。

また、今後の検討課題としてパイロット実験を行い資本経費、運転費および保守費を算出すること、砂ろ過を継続して使用した場合、処理水のpHの変化を追跡すること、沈殿槽や砂ろ過で生成した污泥を農地還元するための処理法を研究すること等が挙げられる。

参考文献

- 1) 富田 繁：含油排水の高度処理，用水と廃水，Vol. 28, No. 10, 1024-1034, 1986
- 2) 井出喜三，松本竹男：電気分解法による家畜ふん

- 尿処理試験，埼玉県畜産試験場研究報告，昭和44～47年度
- 3) 金井昌邦：環境水浄化論，水処理技術，Vol. 27，No. 12，807-814，1986
 - 4) O. Groterud et. al: Phosphorus removal from water by means of electrolysis, Water Research, Vol. 20, No. 5, 667-669, 1986
 - 5) 佐藤洋編：Toxicology Today中毒学から生体防御の科学へ，15-26，金芳堂（1994）
 - 6) 楠本正康ら：廃鉄と廃酸によって作った凝集剤によるリン除去，用水と廃水，Vol. 21, No. 10, 1134-1143, 1979
 - 7) 菊池康男ら：電極材質として鉄を用いた場合の直流及び交替直流（矩形波電流）による廃水中のクロム除去の検討，水処理技術，Vol. 27, No. 2, 95-100, 1986
 - 8) 後藤ら：富山大学で開発した水質試験方法（I），水処理技術，Vol. 33, No. 4, 203-207, 1992
 - 9) 上水試験方法，日本水道協会
 - 10) 昭和46年環境庁告示第59号付表10及び付表11
 - 11) 「用水廃水ハンドブック」編集委員会編：用水廃水ハンドブック I，92，産業用水調査会，1972
 - 12) 岡島敬一ら：太陽電池大規模利用システム